Zur kinetischen Theorie des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen und über die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für konzentrierte Lösungen von Kohlendioxyd in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Otto Stern.

ACAD. LAND.BAT. BIBL.

Sonnabend, den 13. April 1912, 4 Uhr.

Vortrag:

„Neuere Anschauungen über die Affinität“

und

Promotion.

Breslau 1912.

Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Prof. Dr. **Biltz.**

Das mündliche Examen hat am 6. März 1912 stattgefunden

Meinen Eltern.

Inhaltsübersicht.

I. Theoretischer Teil 1

II. Experimenteller Teil 14

Einleitung 14

1. Die Versuchsanordnung 15
2. Die Pipette und ihre Füllung 18
3. Die Substanzen 20
4. Das Kältebad 20
5. Hilfsmessungen und -rechnungen 21
   a. Dichte des gasförmigen Kohlendioxyds.
   b. Dichte der Flüssigkeiten.
   c. Dampfdrucke der Flüssigkeiten.
   d. Dichte des gelösten Kohlendioxyds.
6. Der Gang eines Versuches 23
7. Die Berechnung der Versuche 24
8. Die Genauigkeit der Messungen 27
9. Die Resultate der Messungen 28

III. Zusammenfassender Teil 32

Der osmotische Druck konzentrierter Kohlendioxydlösungen . . . 32

Zusammenfassung 34

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545317_0027

I. Theoretischer Teil.

Die von van't Hoff entwickelte Theorie der Lösungen stützt sich auf den Grundbegriff des osmotischen Drucks. Habe ich (Figur 1) eine wässerige Zuckerlösung, die durch einen für Zucker undurchlässigen, für Wasser durchlässigen Stempel von reinem Wasser getrennt ist, so muß ich auf diesen Stempel einen Druck ausüben, um dem Bestreben der Zuckerlösung, sich mit dem reinen Wasser zu vermischen und den Stempel in die Höhe zu heben, das Gleichgewicht zu halten. Dieser Druck ist der osmotische Druck der Zuckerlösung. Ganz allgemein ist der osmotische Druck einer Lösung der Druck, der auf eine die Lösung von reinem Lösungsmittel trennende semipermeable Wand ausgeübt wird. Die grundlegende Bedeutung des osmotischen Druckes für die Theorie der Lösungen beruht darauf, daß er ein einfaches Maß für die beim Vermischen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff maximal zu gewinnende Arbeit bildet. Lasse ich nämlich in dem in Figur 1 dargestellten Modell eine unendlich kleine Menge Lösungsmittel zur Lösung hinzutreten, so wird der Stempel um ein unendlich kleines Stück gehoben, und hierbei die Arbeit πdv geleistet, wenn dv die unendlich kleine Volumzunahme der Lösung und π ihr osmotischer Druck ist. Diese Arbeit muß aber nach dem zweiten Hauptsatze gleich derjenigen maximalen Arbeit sein, die man erhält, falls man auf irgend einem anderen isothermen und reversiblen Wege die Lösung um das Volumen dv verdünnt (z. B. durch Überdestillieren von Lösungsmittel).

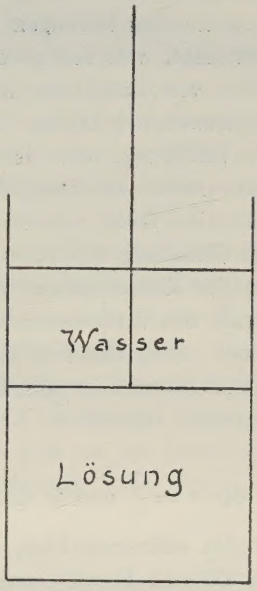


Fig. 1.

Man erhält also, indem man die auf irgend einem anderen Wege erhaltene Arbeit gleich πdv setzt, eine Beziehung zwischen π und den bei diesem Wege benutzten Größen, z. B. Dampfdruck, Siedepunkt, Gefrierpunkt etc. der Lösung. Nach van't Hoff gilt nun für verdünnte Lösungen folgende Beziehung:

$$\pi = RTc$$

wobei c die Konzentration der Lösung in Mol pro l, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante ist, d. h. der osmotische Druck einer Lösung ist gleich dem Druck, den der gelöste Stoff als ideales Gas von der gleichen Konzentration ausüben würde. Wir kennen also ganz allgemein für verdünnte Lösungen die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Konzentration des gelösten Stoffes und können somit ohne weiteres auf dem oben beschriebenen Wege eine Reihe einfacher Gesetzmäßigkeiten für Dampfdruck, Siedepunkt etc. verdünnter Lösungen ableiten.

Außerdem gestattet das einfache Gesetz für den osmotischen Druck, das Massenwirkungsgesetz für chemisch miteinander reagierende gelöste Stoffe abzuleiten und die Hypothese von Avogadro von Gasen auf Lösungen zu übertragen. Es ist bekannt, daß die hier angedeutete Theorie von van't Hoff von der größten Tragweite und Fruchtbarkeit für die gesamte physikalische und reine Chemie gewesen ist und noch ist. Die ganze Theorie gilt aber nur für verdünnte Lösungen. Denn wenn auch die thermodynamisch begründeten Beziehungen zwischen osmotischem Druck und anderen Eigenschaften der Lösung für beliebig konzentrierte Lösungen gelten, so ist doch gerade das Gesetz, welches den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen beherrscht, unbekannt. Es aufzufinden, wäre, wie man sieht, von der größten Wichtigkeit. Es sind auch schon eine große Reihe von Versuchen in dieser Richtung gemacht worden, doch ohne nennenswerten Erfolg. Zur Lösung der Aufgabe stehen uns zwei Wege zur Verfügung, der des Experimentes und der der Theorie. Man kann also erstens aus Dampfdruckmessungen etc. an Lösungen bekannter Konzentration ihren osmotischen Druck berechnen und suchen, rein empirisch eine Gleichung zu finden, welche die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration wiedergibt. Die in dieser Richtung, zum Teil im Verein mit theoretischen Uberlegungen unternommenen Versuche genügen jedoch nicht, um eine bestimmte Formel als allgemein gültig zu bestätigen. Bemerkenswert ist allerdings, daß die einfache, lineare Gleichung

$$\pi = \frac{RT}{v-b},$$

in der $v = \frac{1}{c}$ und b eine Konstante ist, sich in vielen Fällen gut bewährt[1]). Es gibt aber auch Fälle, in denen schon bei sehr geringen Konzentrationen die einfache Formel versagt, besonders bekanntlich bei Lösungen starker Elektrolyte. Der zweite Weg ist der, die gesuchte Formel aus der Theorie, d. h. mit Hilfe bestimmter Hypothesen abzuleiten. Hierfür kann nicht, wie manche glauben, die Thermodynamik in Betracht hommen. Denn diese kann nie etwas über die absolute Größe des osmotischen Druckes lehren. Selbst das einfache Gesetz für verdünnte Lösungen läßt sich nicht rein thermodynamisch begründen, sondern man braucht dazu molekulartheoretische Hypothesen, die allerdings in diesem Falle ziemlich allgemein und weit gefaßt sein können[2]). Will man also das Gesetz für Lösungen beliebiger Konzentration theoretisch ableiten, so kommt hierfür als Grundlage nur die kinetische Molekulartheorie in Betracht. Für diesen Weg haben wir als Beispiel die Entwickelung der Gastheorie vor uns.

Die Gesetze für den Druck idealer d. h. verdünnter Gase und den osmotischen Druck verdünnter Lösungen sind ja, was Form und Bedeutung

1) O. Sackur, Zeitschr. phys. Chem. 70, 447 (1909).

2) Planck, Thermodynamik, 2. A., S. 218—19, 1905.

anlangt, völlig analog. Bekanntlich ist es nun bei den Gasen van der Waals gelungen, auf Grund molekulartheoretischer Hypothesen eine Formel abzuleiten, die nicht nur das Verhalten der Gase bei höheren Drucken, sondern auch die kritischen Erscheinungen, ja selbst das Verhalten der Flüssigkeiten mit guter Annäherung wiedergibt. Da van der Waals überdies seine Theorie auch auf Gemische ausgedehnt hat, so liegt es nahe, zu versuchen, mit Hilfe der von ihm benutzten Voraussetzungen eine Formel für den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen analog seiner Formel für komprimierte Gase abzuleiten. Dieser Versuch ist schon mehrfach gemacht worden, und es existiert eine ganze Reihe von Formeln, die das Problem auf diese Weise gelöst zu haben beanspruchen[1]). Da die Theorie von van der Waals eindeutig ist und aus ihr nur eine Formel folgen kann, und da außerdem die Beweise der obigen Formeln mir teils unvollständig, teils unscharf erscheinen, will ich im folgenden versuchen, die aus der Theorie von van der Waals für den osmotischen Druck sich ergebende Formel in möglichst einwandfreier und strenger Weise abzuleiten.

Um diese Aufgabe zu lösen, muß zuerst die einfachere Aufgabe, den osmotischen Druck verdünnter Lösungen mit Hilfe der Molekulartheorie zu berechnen, gelöst sein. Boltzmann, Riecke und Lorentz haben dieses Problem behandelt[2]). Im Gegensatze zu den idealen Gasgesetzen, deren Ableitung sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie äußerst klar und einfach gestaltet, liegen die Verhältnisse hier schon bei den verdünnten Lösungen recht kompliziert. Ich will zunächst auf einem sich an die Arbeit von Lorentz anlehnenden Wege einen Beweis für die Formel

$$\pi = RTc$$

zu geben versuchen. Die erste Schwierigkeit, die sich hier sofort erhebt, ist die, daß wir uns über den Mechanismus einer semipermeablen Wand bestimmte Vorstellungen machen müssen, wenn wir den auf sie ausgeübten Druck berechnen wollen. Über diesen Mechanismus wissen wir so gut wie nichts; ja es ist leicht möglich, daß die selektive Wirkung verschiedener halbdurchlässiger Wände auch auf ganz verschiedenen Ursachen beruht. Zum Glück hilft uns hier die Thermodynamik. Denn diese lehrt ja, daß die Arbeit, die wir beim Verdünnen der Lösung um dv maximal erhalten können, ganz unabhängig ist von dem Wege, auf dem wir den Vorgang sich abspielen lassen. Wenn wir also verschiedene halbdurchlässige Stempel mit ganz beliebigen Mechanismen anwenden, muß der auf sie wirkende Druck für alle gleich sein, da die mit ihrer Hilfe maximal zu

---

1) Bredig, Zeitschr. phys. Chemie 4, 44 (1889), Noyes, ebenda 5, 83 (1890), aufgenommen in Ostwalds Lehrbuch. Berkeley u. Hartley, Arrhenius u. a. Sackur (l. c.) s. Literatur.

2) Boltzmann, Zeitschr. phys. Chem. 6, 474 (1890), 7, 88 (1891); Riecke, ebenda 6, 564; Lorentz, ebenda 7, 36.

erhaltende Arbeit in allen Fällen gleich, nämlich πdv, sein muß. Wir können uns also den Mechanismus ganz beliebig vorstellen, falls er nur nicht den Gesetzen der Thermodynamik widerspricht. Nach dem Vorgange von Lorentz denken wir uns der Einfachheit halber die semipermeable Wand als mathematische Ebene, welche die Moleküle des Lösungsmittels frei hindurchläßt, für die des gelösten Stoffes aber undurchdringlich ist. Figur 2 stelle nun einen allseitig geschlossenen Zylinder dar, dessen rechte Hälfte mit Lösung gefüllt ist, die durch die semipermeable Ebene E von reinem Lösungsmittel in der linken Hälfte getrennt wird. Die schraffierten Kreise sollen die Moleküle des gelösten Stoffes, die leeren die des Lösungsmittels vorstellen. Um den auf E ausgeübten Druck zu berechnen, braucht man nur die von den gelösten Molekülen herrührenden Stöße zu berücksichtigen, da die Lösungsmittelmoleküle glatt durch E hindurchgehen. Würden diese auch auf die gelösten Moleküle keinerlei Wirkung ausüben, so wäre der osmotische Druck einfach gleich dem, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er den Raum als Gas erfüllen würde, also gleich RTc bei einer verdünnten Lösung. Es ist aber das Lösungsmittel gerade in einer verdünnten Lösung sehr konzentriert und beeinflußt die gelösten Moleküle nach der van der Waalsschen Theorie auf zwei Weisen. Erstens übt es eine Anziehung auf die gelösten Moleküle aus, die proportional der Konzentration der anziehenden und der angezogenen Moleküle ist. Durch die Anziehung der in der Lösung befindlichen Lösungsmittelmolekeln wird also die Wucht, mit der die gelösten Moleküle auf E treffen, verringert und somit der osmotische Druck verkleinert. Man sieht jedoch sofort, daß diese Wirkung durch die Anziehung kompensiert wird, welche auf die auf E auftreffenden Moleküle von dem reinen Lösungsmittel auf der anderen Seite der Ebene ausgeübt wird. Denn da man die Konzentration der Lösungsmittelmolekeln in der verdünnten Lösung gleich der im reinen Lösungsmittel setzen kann, ist die Kraft, mit der die auf E stoßenden gelösten Moleküle nach der Lösung zurückgezogen werden, gleich derjenigen, mit der sie nach der Seite des reinen Lösungsmittels hingezogen werden. Die Resultierende der insgesamt auf sie wirkenden Anziehungskräfte ist also gleich Null. Etwas schwieriger liegt die Sache bei der zweiten Art der Beeinflussung, bei den abstoßenden Kräften. Diese rühren her von dem Eigenvolum der Lösungsmittelmolekeln, welches beim Siedepunkt nach van der Waals etwa $^1/_4$ des gesamten von einer Flüssigkeit eingenommenen Raumes beträgt. Der den gelösten Molekülen zur Verfügung stehende Raum kann also höchstens $^3/_4$ des Volumens der Lösung betragen und der osmotische Druck müßte aus diesem Grunde mindestens $^4/_3 \times$ so hoch gefunden werden, als der ideale Gasdruck. Wir müssen jedoch hier wieder berücksichtigen, daß wir es nicht mit einem Druck auf eine gewöhnliche, sondern auf eine halbdurchlässige Wand zu tun haben[1]). Es sind daher

[1]) S. a. Nernst, Theoret. Chemie, 5. A., S. 248.

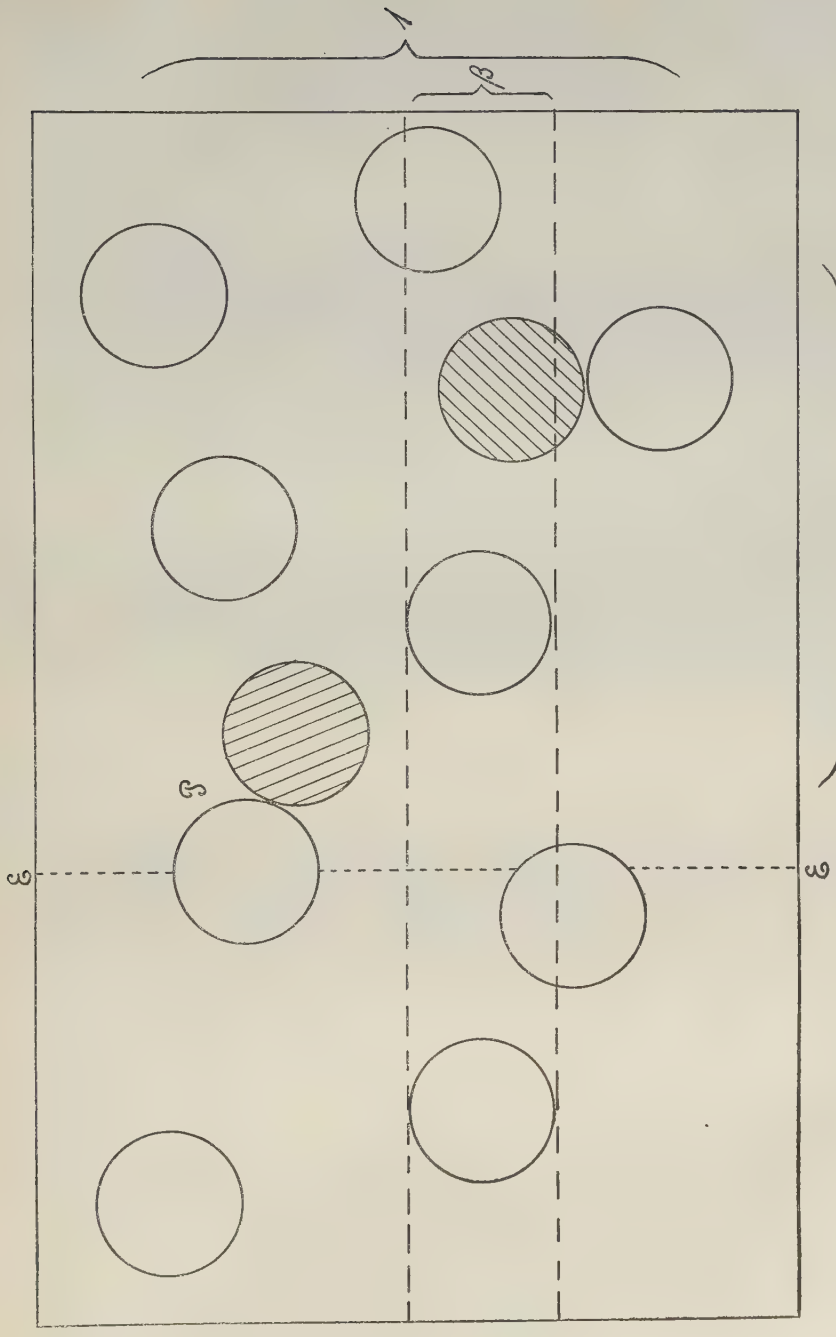


Fig. 2.

ständig Lösungsmittelmolekeln im Durchgange durch E begriffen. Ein Teil der gelösten Moleküle, der sonst, falls die Wand eine gewöhnliche wäre, auf diese treffen würde, trifft statt dessen auf gerade durch sie hindurchfahrende Lösungsmittelmolekeln, wie dies in Figur 2 z. B. bei P der Fall ist. Mit anderen Worten, der osmotische Druck, den wir messen, ist nicht der ganze von den gelösten Molekülen ausgeübte Druck, sondern nur ein Teil davon, während der andere Teil von den von der Seite des reinen Lösungsmittels her kommenden Molekülen, also vom Lösungsmittel, aufgefangen wird. Um diesen Teil zu berechnen, denken wir uns zunächst alle Lösungsmittelmolekeln in Ruhe. Dann wird der durch sie den gelösten Molekülen weggenommene Raum einfach gleich der Summe der Eigenvolumina der in der Lösung befindlichen Lösungsmittelmolekeln sein. Ihre Wirkung können wir uns daher ersetzt denken durch einen kompakten Zylinder, dessen Volumen gleich dieser Summe der Eigenvolumina ist. In Figur 2 bedeuten die gestrichelten Linien diesen Zylinder, der sich in gleichmäßiger Dicke durch Lösung und reines Lösungsmittel erstreckt, da in beiden die Konzentration der Lösungsmittelmoleküle und somit auch die Summe ihrer Eigenvolumina dieselbe ist. Die Grundfläche dieses Volumzylinders V sei β, während die des Gefäßzylinders G gleich 1 gesetzt ist. Sei nun die Länge des von der Lösung erfüllten Teiles gleich l, so ist das Volumen der Lösung $1 \cdot l = l$. Das Volumen des in der Lösung liegenden Teiles des Volumzylinders ist $\beta \cdot l$, d. h. dies ist der den gelösten Molekülen weggenommene Raum. Ihr Druck ist also um $\frac{l}{l - \beta l} = \frac{1}{1 - \beta}$ größer, als wenn ihnen das gesamte Volumen der Lösung zur Verfügung stünde, mithin gleich $\frac{RTc}{1 - \beta}$. Es ist aber aus der Figur auch ohne weiteres ersichtlich, welcher Teil der Ebene E von Lösungsmittelmolekeln durchsetzt ist. Seine Größe ist gleich dem Querschnitt durch den Volumzylinder, also gleich β. Der auf diesen Teil der Ebene wirkende Druck gelangt nicht zur Messung, sondern nur der auf den restlichen Teil der Ebene von der Größe $1 - \beta$ wirkende Druck kommt für die Berechnung des osmotischen Druckes in Betracht. Dieser ist also gleich $\frac{RTc}{1 - \beta}(1 - \beta)$, da der Druck gleichmäßig über die ganze Ebene hin wirkt. Es ist also

$$\pi = RTc.$$

Lassen wir nun die Voraussetzung fallen, daß die Lösungsmittelmoleküle in Ruhe sind, so lehrt die van der Waalssche Theorie, daß der von ihnen den gelösten Molekülen weggenommene Raum größer ist als die Summe ihrer Eigenvolumina. Jedoch wird hierdurch die Deduktion nicht geändert, da nur die absolute Größe von β hierdurch beeinflußt wird. Man sieht also, daß nach der van der Waalsschen Theorie der osmotische Druck in verdünnten Lösungen tatsächlich gleich dem Gasdruck ist, den der gelöste

Körper in demselben Volum ausüben würde, da die Beeinflussungen durch die Lösungsmittelmoleküle herausfallen. Für die Anziehungskräfte folgt dies daraus, daß ein auf die semipermeable Wand stoßendes Molekül von allen Seiten gleichmäßig von Lösungsmittel umgeben ist, so daß jedesmal die in einer bestimmten Richtung wirkende Anziehungskraft von einer gleich großen in entgegengesetzter Richtung aufgehoben wird. Die von dem Eigenvolum des Lösungsmittels herrührenden abstoßenden Kräfte bewirken zwar eine Erhöhung des Druckes, dafür wird aber ein die Erhöhung gerade kompensierender Teil des Druckes von den die semipermeable Wand durchsetzenden Lösungsmittelmolekeln aufgefangen.

Ich will nun die Voraussetzung, daß wir es mit einer verdünnten Lösung zu tun haben, fallen lassen und die allgemeine Formel für beliebig konzentrierte Lösungen ableiten. Ich setze dabei die Gültigkeit der van der Waalsschen Theorie für das betrachtete Gemisch voraus. Die Gültigkeitsgrenzen dieser Voraussetzung, die in Wirklichkeit ja nie ganz erfüllt sein wird, sollen erst weiter unten diskutiert werden. Nach van der Waals gilt für einen chemisch einheitlichen, nicht assoziierten Stoff, Gas oder Flüssigkeit, die Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Hierin ist p der Druck und v das Volumen eines Mols, b ist das vierfache Eigenvolum der in diesem Mol enthaltenen Moleküle, und a ist eine Konstante, die ein Maß für die Kraft ist, mit der die Moleküle sich gegenseitig anziehen. Für ein Mol eines binären Gemisches gilt nun, wie van der Waals und Lorentz gezeigt haben, genau dieselbe Formel, nur hängen die Konstanten a und b, die in diesem Falle mit a_x und b_x bezeichnet werden, von der Zusammensetzung des Gemisches in folgender Weise ab:

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2a_{12} x (1 - x) + a_2 x^2$$
$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2b_{12} x (1 - x) + b_2 x^2.$$

Hier sind $1 - x$ und x die Anzahl Mole des Stoffes 1 resp 2, die in 1 Mol Gemisch enthalten sind, a_1, b_1, a_2, b_2 sind die Konstanten der reinen Stoffe, a_{12} und b_{12} sind zwei Konstanten, die der gegenseitigen Anziehung und Abstoßung der beiden Molekelarten Rechnung tragen. Es handelt sich zunächst darum, die Anteile, mit denen ein jeder der beiden Stoffe zu dem Gesamtdruck p beiträgt, zu sondern, m. a. W., die Partialdrucke p_1 und p_2 der beiden Komponenten zu berechnen. Für ideale Gase würde nach dem Daltonschen Gesetz sich ergeben:

$$p_1 = \frac{RT}{v}(1 - x),\quad p_2 = \frac{RT}{v} x,\quad p_1 + p_2 = \frac{RT}{v}.$$

Wir wollen nun zunächst nur die Wirkung der anziehenden Kräfte berücksichtigen. Dann würde z. B. der Partialdruck von 1 erstens durch die Anziehungskräfte der Moleküle 1 untereinander verkleinert werden.

Nach van der Waals ist diese Verkleinerung proportional der Konzentration der angezogenen und der anziehenden Molekeln, die in diesem Falle gleich und gleich $\frac{1-x}{v}$ ist, also die Verkleinerung gleich $a_1\left(\frac{1-x}{v}\right)^2$, da a_1 die Attraktionskonstante von 1 ist. Zweitens wird der Partialdruck aber auch durch die Anziehung verringert, welche die Moleküle 1 durch die Moleküle 2 erfahren. Da die Konzentration der angezogenen Moleküle 1 gleich $\frac{1-x}{v}$, die der anziehenden Moleküle 2 gleich $\frac{x}{v}$ und die gegenseitige Attraktionskonstante a_{12} ist, so ergibt sich für dieses Glied $a_{12}\frac{(1-x)\,x}{v^2}$. Somit ergibt sich für den Partialdruck von 1:

$$p_1 = \frac{RT}{v}(1-x) - \frac{a_1(1-x)^2}{v^2} - \frac{a_{12}(1-x)\,x}{v^2}.$$

Ebenso ergibt sich:

$$p_2 = \frac{RT}{v}x - \frac{a_2 x^2}{v^2} - \frac{a_{12}(1-x)\,x}{v^2}.$$

Also ist, wenn wir zur Kontrolle den Ausdruck für p bilden:

$$p_1 + p_2 = p = \frac{RT}{v}[(1-x)+x] - \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{12}(1-x)\,x + a_2 x^2}{v^2}$$

$$\text{oder } p = \frac{RT}{v} - \frac{a_x}{v^2}.$$

Versucht man nun ebenso für die abstoßenden Kräfte die Zerlegung an der Formel:

$$p = \frac{RT}{v - b_x}$$

vorzunehmen, so stößt man auf Schwierigkeiten und erhält äußerst komplizierte und unübersichtliche Ausdrücke für die Partialdrucke. Die Ursache dieser Schwierigkeit liegt an der Ableitung der Formel:

$$p = \frac{RT}{v - b_x}.$$

Sie ist nämlich von Lorentz nicht in dieser Form abgeleitet worden, sondern er fand mit Hilfe des Virialsatzes:

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b_x}{v}\right).$$

Diese Form ist mit der ersten bis auf Glieder zweiten Grades von $\frac{b_x}{v}$, d. h. wenn $\frac{b_x}{v}$ als kleine Größe betrachtet werden kann, identisch. Denn dann ist:

$$\frac{1}{1+\frac{b_x}{v}} = 1 - \frac{b_x}{v}, \text{ also } 1 + \frac{b_x}{v} = \frac{1}{1-\frac{b_x}{v}},$$

folglich:

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b_x}{v}\right) = \frac{RT}{v\left(1 - \frac{b_x}{v}\right)} = \frac{RT}{v - b_x}.$$

Da nun die Theorie doch nur auf erste Potenzen von $\frac{b_x}{v}$ genau ist, der letzte Ausdruck $\frac{RT}{v - b_x}$ aber besser mit der Erfahrung übereinstimmt, hat van der Waals ihn seiner Theorie binärer Gemische zugrunde gelegt. Wir müssen aber zur Zerlegung von der ursprünglichen Lorentzschen Form ausgehen und wollen erst nachher wieder zur van der Waalsschen Form übergehen. Der Totaldruck ist demnach:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTb_x}{v^2} =$$

$$\frac{RT}{v} + RT\frac{b_1(1-x)^2 + 2b_{12}(1-x)x + b_2x^2}{v^2}.$$

Wir wollen hier anders als bei der Berücksichtigung der Anziehungskräfte vorgehen und untersuchen, welche Teile des obigen Ausdruckes auf die einzelnen Molekelarten kommen. Für p_1 würde sich, wenn das Eigenvolum nicht berücksichtigt wird, wieder ergeben:

$$p_1 = \frac{RT}{v}(1 - x).$$

Nun wird aber dieser Druck erstens durch die abstoßenden Kräfte vergrößert, welche die Molekeln 1 bei Zusammenstößen unter sich selbst aufeinander ausüben. Dieser Einfluß wird durch das Glied $RT\frac{b_1(1-x)^2}{v^2}$ im obigen Ausdruck wiedergegeben, da hierin nur auf die Moleküle 1 bezügliche Größen vorkommen. Zweitens wird p_1 dadurch vergrößert, daß auch die Molekeln 2 den Molekeln 1 Raum wegnehmen. Dieser Einfluß ist in dem Gliede $RT\frac{2b_{12}(1-x)x}{v^2}$ enthalten, da es die Konstante b_{12} für die Wechselwirkung der beiden Molekelarten enthält. In diesem Gliede ist aber außerdem noch die Vergrößerung, die p_2 durch die Zusammenstöße der Molekeln 2 mit den Molekeln 1 erfährt, enthalten. Es fragt sich nun, welcher Anteil dieses Gliedes auf 1 und welcher auf 2 entfällt. Zur Beantwortung dient folgende Überlegung. Bei jedem Zusammenstoß, den ein Molekül 1 mit einem Molekül 2 erleidet, ist nach dem Axiom von der Gleichheit der Aktion und Reaktion die von 1 auf 2 gleich der von 2 auf 1 ausgeübten Kraft. Dies gilt ebenso für die Summe aller Zusammenstöße zwischen 1 und 2, d. h. es ist überhaupt die von dem Stoffe 1 auf 2 ausgeübte Gesamtkraft gleich der vom Stoffe 2 auf 1 ausgeübten. Nun ist Druck gleich Kraft pro Flächeneinheit. Da aber die beiden Gase denselben Raum erfüllen, haben sie auch überall den gleichen Querschnitt.

Also wirken auf gleiche Querschnitte gleiche Kräfte, d. h. der von 1 auf 2 ausgeübte Druck ist gleich dem von 2 auf 1 ausgeübten. Die Summe der beiden Drucke ist $\frac{2b_{12}(1-x)x}{v^2}$, also jeder von ihnen ist gleich $\frac{b_{12}(1-x)x}{v^2}$. Dies ist die Vergrößerung, die p_1 durch die Zusammenstöße der Moleküle 1 mit 2 erfährt. Mithin ist:

$$p_1 = \frac{RT}{v}(1-x) + RT\frac{b_1(1-x)^2 + b_{12}(1-x)x}{v^2}$$

und

$$p_2 = \frac{RT}{v}x + RT\frac{b_2x^2 + b_{12}(1-x)x}{v^2},$$

woraus sich ohne weiteres durch Addition

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTb_x}{v^2}$$

ergibt. Natürlich hätten wir dieselbe Methode wie hier auch bei der Berechnung des Einflusses der Attraktion anwenden können und wären dadurch, wie man ohne weiteres sieht, zu demselben Resultate gelangt. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung von anziehenden und abstoßenden Kräften ergeben sich demnach aus der Formel

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTb_x}{v^2} - \frac{a_x}{v^2}$$

die Partialdrucke der beiden Komponenten folgendermaßen:

$$p_1 = \frac{RT}{v}(1-x) + RT\frac{b_1(1-x)^2 + b_{12}(1-x)x}{v^2} - \frac{a_1(1-x)^2 + a_{12}(1-x)x}{v^2}$$

$$p_2 = \frac{RT}{v}x + RT\frac{b_2x^2 + b_{12}(1-x)x}{v^2} - \frac{a_2x^2 + a_{12}(1-x)x}{v^2},$$

woraus sich, wenn wir zur Kontrolle addieren und $1 + \frac{b_x}{v}$, wie oben umformen, für den Totaldruck wiederergibt:

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}.$$

Wir wollen die Partialdruckformel jetzt auf die Lösung anwenden und zu diesem Zweck die Bezeichnungen ändern. Wir betrachten eine Lösung vom Volumen v, die ein Mol gelösten Stoff 1 und x Mole Lösungsmittel 2 enthält. Dann geht die Formel für p_1, den Partialdruck des gelösten Stoffes, in folgende Gleichung über:

$$p_1 = \frac{RT}{v} + RT\frac{b_1 + b_{12}x}{v^2} - \frac{a_1 + a_{12}x}{v^2},$$

worin x und v jetzt also andere Bedeutung haben als bisher. Dies wäre der von den gelösten Molekülen auf E (Figur 2) ausgeübte Druck, falls E eine gewöhnliche Wand wäre. Nun soll E aber semipermeabel sein, und es muß deshalb die Wirkung des auf der linken Seite von E befindlichen

Lösungsmittels berücksichtigt werden. Enthalten nun v Liter reines Lösungsmittel x_0 Mole, so ist seine Konzentration $\frac{x_0}{v}$. Die Anziehung, die es auf die auf E stoßenden gelösten Moleküle von der Konzentration $\frac{1}{v}$ ausübt, ist also $a_{12}\frac{x_0}{v} \cdot \frac{1}{v} = \frac{a_{12}\,x_0}{v^2}$. Die Anziehung wirkt aber in der Richtung auf das reine Lösungsmittel zu, also den Druck vergrößernd, und es ergibt sich daher durch Kombination mit dem Anziehungsgliede $\frac{a_1 + a_{12}\,x}{v^2}$ in der Partialdruckformel als endgültiger Ausdruck für das von den anziehenden Kräften herrührende Glied des osmotischen Druckes:

$$\frac{a_1 + a_{12}\,x - a_{12}\,x_0}{v^2} = \frac{a_1 - a_{12}\,(x_0 - x)}{v^2},$$

wobei $x_0 - x$ die Differenz der Konzentrationen des Lösungsmittels in reinem Zustande und in der Lösung angibt. Um nun den Teil des Druckes zu berechnen, der von dem reinen Lösungsmittel links von E aufgenommen wird, gehen wir folgendermaßen vor. Wir denken uns zunächst, die Konzentration des Lösungsmittel in der Lösung sei eben so groß, wie in reinem Zustande. Dann können wir den oben bei der Behandlung der verdünnten Lösung gegebenen Beweis anwenden, d. h. in diesem Falle ist der Teil des von den gelösten Molekeln auf E ausgeübten Druckes, der von den Molekeln des reinen Lösungsmittels aufgenommen wird, gerade so groß, daß dadurch die durch das Eigenvolum der Lösungsmittelmolekeln in der Lösung bewirkte Vergrößerung des Druckes genau kompensiert wird. Diese Vergrößerung ist $RT\frac{b_{12}\,x_0}{v^2}$, wie aus der Partialdruckformel hervorgeht. So groß ist also auch die Verkleinerung des Druckes durch das Lösungsmittel links von E. Da diese aber nur von der Zahl der Zusammenstöße der gelösten Moleküle mit denen des reinen Lösungsmittels, mithin auch nur von diesen Konzentrationen abhängt, so bleibt die Verkleinerung die gleiche, nämlich $RT\frac{b_{12}\,x_0}{v^2}$, auch wenn die Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung eine andere ist, z. B. $\frac{x}{v}$. Somit ergibt sich für das von den abstoßenden Kräften herrührende Glied:

$$RT\frac{b_1 + b_{12}\,x - b_{12}\,x_0}{v^2} = RT\frac{b_1 - b_{12}\,(x_0 - x)}{v^2},$$

wie zu erwarten in vollständiger Analogie zu dem Attraktionsgliede. Es ist mithin der osmotische Druck:

$$\pi = \frac{RT}{v} + RT\frac{b_1 - b_{12}\,(x_0 - x)}{v^2} - \frac{a_1 - a_{12}\,(x_0 - x)}{v^2}$$

oder wenn wir wieder die Umformung aus der Lorentzschen in die van der Waalssche Form vornehmen:

$$\pi + \frac{a_1 - a_{12}(x_0 - x)}{v^2} = \frac{RT}{v - b_1 + b_{12}(x_0 - x)},$$

wobei sämtliche anziehenden und abstoßenden Kräfte der Molekeln des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels in und außerhalb der Lösung nach van der Waals berücksichtigt sind.

Es handelt sich nun darum, die Gültigkeitsgrenzen dieser Gleichung und ihrer Voraussetzungen zu diskutieren. Hier ist zunächst klar, daß ihr Gültigkeitsbereich derselbe sein wird wie derjenige der van der Waalsschen Theorie. Diese gilt aber quantitativ nur für mäßig komprimierte Gase, für Flüssigkeiten nur qualitativ. Demnach würde also für unsere Formel, auf flüssige Lösungen angewandt, auch nur qualitative Bestätigung zu erwarten sein. Jedoch liegt die Sache bei näherer Betrachtung etwas günstiger. Was nämlich die anziehenden Kräfte anlangt, so ist für den van der Waalsschen Ansatz Voraussetzung, daß die Zahl der in der Attraktionssphäre eines Moleküls gelegenen Nachbarmoleküle groß ist. Diese Voraussetzung ist, wie man sieht, im flüssigen Zustande viel besser erfüllt, als in gasförmigen, so daß das Attraktionsglied auch für flüssige Lösungen quantitative Geltung beanspruchen kann. Für die abstoßenden Kräfte dagegen hat van der Waals gezeigt, daß seine Formulierung, welche die Unabhängigkeit des b von v ausspricht, nur für Volumina, die größer sind als 2b, gelten kann; anderenfalls wird b mit abnehmenden v kleiner. Was also das Glied b_1 anlangt, wird die Formel für Konzentrationen bis zu $\frac{1}{2b_1}$ hinauf anzuwenden sein. Am ungünstigsten steht es mit dem Ausdrucke $b_{12}(x_0 - x)$. Denn für flüssige Lösungen wird die Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung und erst recht in reinem Zustande stets größer sein, als es für die Berechnung von b_{12} zulässig ist. Es wird daher b_{12} kleiner sein als der aus der Theorie sich ergebende Wert (nach Lorentz ist $\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}\right\}$). Dagegen wird es erlaubt sein, b_{12} in dem betrachteten Konzentrationsintervall annähernd konstant zu setzen, zumal da für den gelösten Stoff, von dem b_{12} ja ebenfalls abhängt, die Konzentration innerhalb der von der Theorie geforderten Grenzen bleiben soll. Außerdem ist natürlich, wie stets bei der van der Waalsschen Theorie, Assoziation oder Bildung von Verbindungen ausgeschlossen. Jedoch dürfte auch für den Fall, daß nur das Lösungsmittel assoziiert ist, die Formel qualitative Gültigkeit behalten, da auch dann in erster Annäherung die Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff proportional der Differenz seiner Konzentrationen in- und außerhalb der Lösung ist.

Was die quantitative Prüfung der Gleichung an der Erfahrung anlangt, so steht es hiermit recht ungünstig. Die Formel enthält nämlich vier

Konstanten, von denen zwar zwei, a_1 und b_1, aus den kritischen Daten des gelösten Stoffes berechenbar sind, die beiden anderen aber unbekannt sind. Man könnte nun diese unbekannten Konstanten a_{12} und b_{12} den Messungen entnehmen, doch darf es nicht als Bestätigung der Formel angesehen werden, wenn es gelingt, sie mit zwei verfügbaren Konstanten den Messungen anzupassen. Eine quantitative Bestätigung der Formel ist also erst zu erwarten, wenn man a_{12} und b_{12} anderweitig berechnen kann. Dagegen kann man bereits jetzt eine Reihe qualitativer Schlüsse aus der Gleichung ziehen. Wir können z. B. den Fall betrachten, daß die gelösten Moleküle sehr groß sind. Dann wird b_1 sehr groß sein, und der Einfluß der anderen Glieder wird dagegen verschwinden, so daß die Formel von Sackur (l. c.) $\pi = \frac{RT}{v - b}$ resultiert. Hiermit steht im Einklange, daß diese Formel am besten für Lösungen von Rohrzucker stimmt, also für besonders große Moleküle. Auch für die bei den starken Elektrolyten gefundenen Anomalien ergibt sich hier eine einfache Deutung. Jones[1]) und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß ganz allgemein die Kurve, welche die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung eines starken Elektrolyten in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration darstellt, ein Minimum durchläuft. Da nun die Ionen, wie auch Jones annimmt, zweifellos stark hydratisiert sind, wird ihr b sehr groß sein, und man kann annähernd die Sackursche Formel anwenden. Man muß dann, wenn man von einer sehr verdünnten zu immer konzentrierteren Lösungen eines starken Elektrolyten übergeht, folgendes finden: Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, die ja proportional dem osmotischen Druck ist, wird wegen des Rückganges der Dissoziation zunächst abnehmen, bis man zu Konzentrationen gelangt, bei denen sich der Einfluß von b bemerkbar zu machen anfängt. b bewirkt, daß der osmotische Druck schneller als die Konzentration zunimmt, verursacht mithin ein Steigen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung. Dieser Einfluß wird dem entgegengesetzt gerichteten der Dissoziationsverminderung entgegenwirken, ihn bei einer bestimmten Konzentration kompensieren (Minimum) und ihn bei noch höheren Konzentrationen überwiegen. Es resultiert also tatsächlich der empirisch gefundene Gang der Kurve, doch kann natürlich erst eine quantitative Untersuchung entscheiden, ob sich auf diesem Wege für jede Ionenart ein bestimmtes b ergibt. Den Hauptwert möchte ich jedoch auf folgende Folgerung aus meiner Formel legen. Ich will einmal den osmotischen Druck eines Stoffes mit seinem Gasdruck bei gleicher Konzentration vergleichen. Dann ist:

$$p = \frac{RT}{v - b_1} - \frac{a_1}{v^2}$$

$$\pi = \frac{RT}{v - b_1 + b_{12}(x_0 - x)} - \frac{a_1 - a_{12}(x_0 - x)}{v^2}.$$

[1]) Jones, Zeitschr. phys. Chem. 74, 325.

Wie man sieht, steht jedem der beiden die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen verursachenden Glieder a_1 und b_1 beim osmotischen Druck ein Glied von entgegengetztem Vorzeichen gegenüber. Die idealen Gasgesetze werden also für den osmotischen Druck besser, d. h. bis zu höheren Konzentrationen und Drucken hinauf, gelten als für den Gasdruck. Es wird dies noch deutlicher, wenn man bedenkt, daß $\frac{x_0 - x}{v}$, die Differenz der Konzentrationen des Lösungsmittels in reinem Zustande und in der Lösung, annähernd gleich $\frac{1}{v}$, der Konzentration des gelösten Stoffes, gesetzt werden kann, $x_0 - x$ also annähernd gleich 1 ist. Dann lautet die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{v - (b_1 - b_{12})} - \frac{a_1 - a_{12}}{v^2}.$$

Bedenkt man nun noch, daß a_{12} und b_{12} bei Stoffen mit nicht allzu verschiedenen kritischen Daten von derselben Größenordnung sind, wie a_1 und b_1, so sieht man, daß sich in vielen Fällen a_1 und a_{12}, sowie b_1 und b_{12} gegenseitig fast vollständig aufheben werden, so daß für den osmotischen Druck bis zu sehr hohen Konzentrationen die idealen Gasgesetze gelten werden. Jedenfalls aber wird derselbe Stoff den idealen Gasgesetzen in gelöstem Zustande viel besser folgen als in gasförmigem. Dieses Gesetz ist im folgenden einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, deren Ergebnisse im letzten Teile der Arbeit dargestellt sind.

II. Experimenteller Teil.

Einleitung.

In dem experimentellen Teil der vorliegenden Untersuchung habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Sackur das Problem der konzentrierten Lösungen derart in Angriff genommen, daß ich die Gültigkeit des Henryschen Absorptionsgesetzes für dieselben untersuchte. Für die Wahl gerade dieses Themas waren hauptsächlich zwei Gründe maßgebend. Erstens ist dieses Gebiet bis jetzt noch wenig erforscht worden. Es kommen hier nur die Arbeiten von Wroblewski[1]) über die Löslichkeit von CO_2 und von Cassuto[2]) über die von N_2, H_2, O_2, CO in Wasser bei hohen Drucken in Betracht. Erst ganz kürzlich — im Januar 1912 — ist von Sander[3]) eine ausführlichere Untersuchung über die Löslichkeit von Kohlendioxyd in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei hohen Drucken veröffentlicht worden. Es schien also wünschenswert, die dieses Gebiet betreffenden

[1]) Wied. Ann. 18, 290 (1883).
[2]) Nuovo Cimento 6 (1903).
[3]) Zeitschr. phys. Chem. Bd. 78, Heft 5.

Untersuchungen weiter auszudehnen. Der zweite Grund war folgender. Man kann, falls man den Absorptionskoeffizienten eines Gases in seiner Abhängigkeit vom Drucke kennt, den osmotischen Druck des gelösten Gases mit Hilfe einer thermodynamischen Formel berechnen (s. Teil III). Wählt man nun ein Gas — im vorliegenden Falle war es Kohlendioxyd —, dessen Verhalten im Gaszustande bei hohen Drucken bekannt ist, so kann man direkt den osmotischen Druck des gelösten Gases mit dem Drucke, den es im Gaszustande bei derselben Konzentration ausübt, vergleichen. Sollte also zwischen den Abweichungen des osmotischen Druckes und des Gasdruckes von den idealen Gasgesetzen bei ein und demselben Stoffe ein einfacher Zusammenhang bestehen, so kann man hoffen, ihn auf diese Weise zu erkennen. Man hat zwei Wege, um zu konzentrierten Lösungen eines Gases zu gelangen. Man kann einmal bei hohen Drucken und mittleren Temperaturen arbeiten, und dies ist die von Sander benutzte Methode, der Temperaturen von 20 bis 100° und Drucke von 20 bis 170 kg/cqm anwandte. Man kann zweitens aber — und dies ist der von mir eingeschlagene Weg — bei niedrigen Drucken und tiefen Temperaturen arbeiten. Dann hat man den Vorteil, daß für die Gasphase die idealen Gasgesetze gelten, die flüssige Phase ist aber trotzdem eine konzentrierte Lösung, weil die Löslichkeit der Gase mit sinkender Temperatur rapide zunimmt. Im folgenden wurde daher die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Äthylacetat und Methylacetat bei — 78° und — 59° und bei Drucken von 50 mm bis zu einer Atmosphäre hinauf untersucht.

1. Die Versuchsanordnung.

Es wurde zunächst versucht, eine Methode auszuarbeiten, bei der die Konzentration des gelösten Kohlendioxyds analytisch bestimmt wurde. Nachdem auf titrimetrischem Wege keine befriedigenden Resultate erzielt werden konnten, gelang es nach längeren Versuchen, eine Methode auszuarbeiten, welche die genaue gewichtsanalytische Bestimmung des gelösten Kohlendioxyds ermöglichte. Jedoch erwies sich diese Methode als recht unhandlich und umständlich. Es wurde schließlich zur Messung der Löslichkeit im Prinzip die von Bunsen angegebene, von Ostwald verbesserte Methode benutzt, die für den vorliegenden Zweck vielfach abgeändert wurde. Es wurde also die durch einen Hahn verschlossene luftleer gemachte Pipette, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, mit einer das Gas enthaltenden Bürette verbunden, Druck und Volumen des Gases abgelesen, dann der Hahn der Pipette geöffnet und, nachdem die Flüssigkeit sich mit dem Gase gesättigt hatte, bei dem gleichen Druck wie am Anfang das Volumen des Gases wieder abgelesen. Die Differenz der beiden Volumina gibt dann das von der bekannten Menge Flüssigkeit bei dem betreffenden Drucke absorbierte Volumen des Gases. Im einzelnen

war die in Figur 3 dargestellte Versuchsanordnung folgendermaßen. A ist die in 0,1 cc geteilte 50 cc fassende geeichte Bürette, an welche unten zwei Gefäße B_1 und B_2 von 51,5 und 50,5 cc Inhalt angeschmolzen sind. Die ganze Bürette befand sich in einem mit Wasser gefüllten weiten Glasrohr C. Das Wasser wurde von Zeit zu Zeit durch Hindurchblasen von Luft gerührt und seine Temperatur mit einem in $0{,}1^0$ geteilten Thermometer abgelesen. Das Ganze war auf einem soliden Holzstativ befestigt. Die Bürette war in ihrem unteren verjüngten Ende unter Zwischenschaltung einer Luftfalle D durch einen Druckschlauch mit dem mit einem Hahn versehenen Quecksilbergefäß E verbunden. Dieses war oben durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den ein Chlorcalciumrohr mit Hahn ging, so daß das Gefäß E mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert werden konnte. Auf diese Weise war es möglich, die Höhe des Quecksilbers in der Bürette durch Heben und Senken sowie Evakuieren und mit Luft füllen von E zu regulieren. Oben war an die Bürette ein Dreiweghahn F angeschmolzen. Auf der linken Seite führte er zu dem Manometer G, dem ein kleines Phosphorpentoxydrohr vorgeschaltet war. Das Manometer war auf einem Holzstativ montiert und wurde mit Hilfe von zwei polierten Eisenskalen, die in mm geteilt und durch Vergleich mit einer Kathetometerskala als auf 0,1 mm richtig gefunden waren, abgelesen. Indem man die Kuppe des Quecksilbers bei seitlicher Beleuchtung durch eine kleine Glühlampe mit ihrem Spiegelbilde auf der Skala zur Deckung brachten, konnte der Druck auf 0,1 mm genau abgelesen werden. Die Temperaturausdehnung der Skala und des Quecksilbers wurden nicht berücksichtigt, da es sich nur darum handelt, zum Schluß der Messung denselben Druck wie am Anfang zu haben. Zwischen Manometer und Bürette führt ein Rohr zu den drei Hähnen H_1, H_2, H_3. H_1 führt nach einem P_2O_5-Rohr und einem $CaCl_2$-Rohr mit einem Hahn, der mit der Wasserstrahlpumpe oder einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe verbunden werden konnte. H_2 führt zu der gewöhnlichen, H_3 zu der ganz reinen Kohlensäure. Hierüber wird weiter unten berichtet werden. Auf der rechten Seite führt der Dreiweghahn F zu der die Flüssigkeit enthaltenden Pipette M. Er ist mit dieser durch einen Schliff J und eine in einer Ebene gebogene Glasspirale K verbunden. Die Glasspirale gestattet ein starkes Schütteln der Pipette und stellt eine bewegliche Verbindung unter Vermeidung eines Kautschukschlauches her. Diese waren überhaupt, bis auf die Verbindung der Bürette mit dem Quecksilbergefäß, bei dem eigentlichen Apparat überall vermieden und alle Verbindungen durch Zusammenblasen der Glasröhren hergestellt. Zwischen der Spirale K und dem Dreiweghahn F war ein kleiner Apparat L zur Druckmessung eingeschaltet. Er bestand aus einem Quecksilbermanometer, dessen linker Schenkel sehr eng war und schräg lag. Der rechte Schenkel war weit, und über ihm war ein Gasvolumen, das von einem

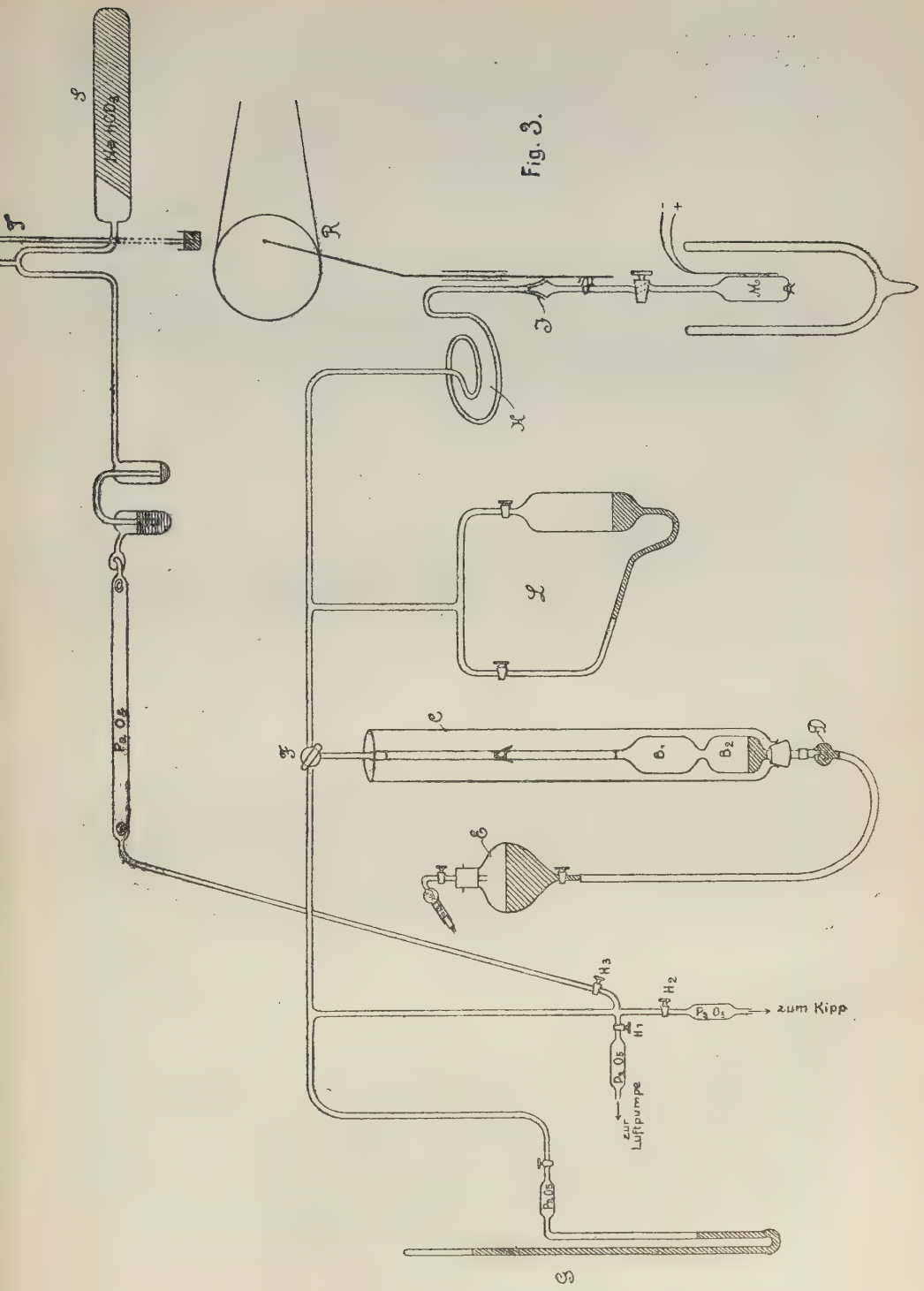


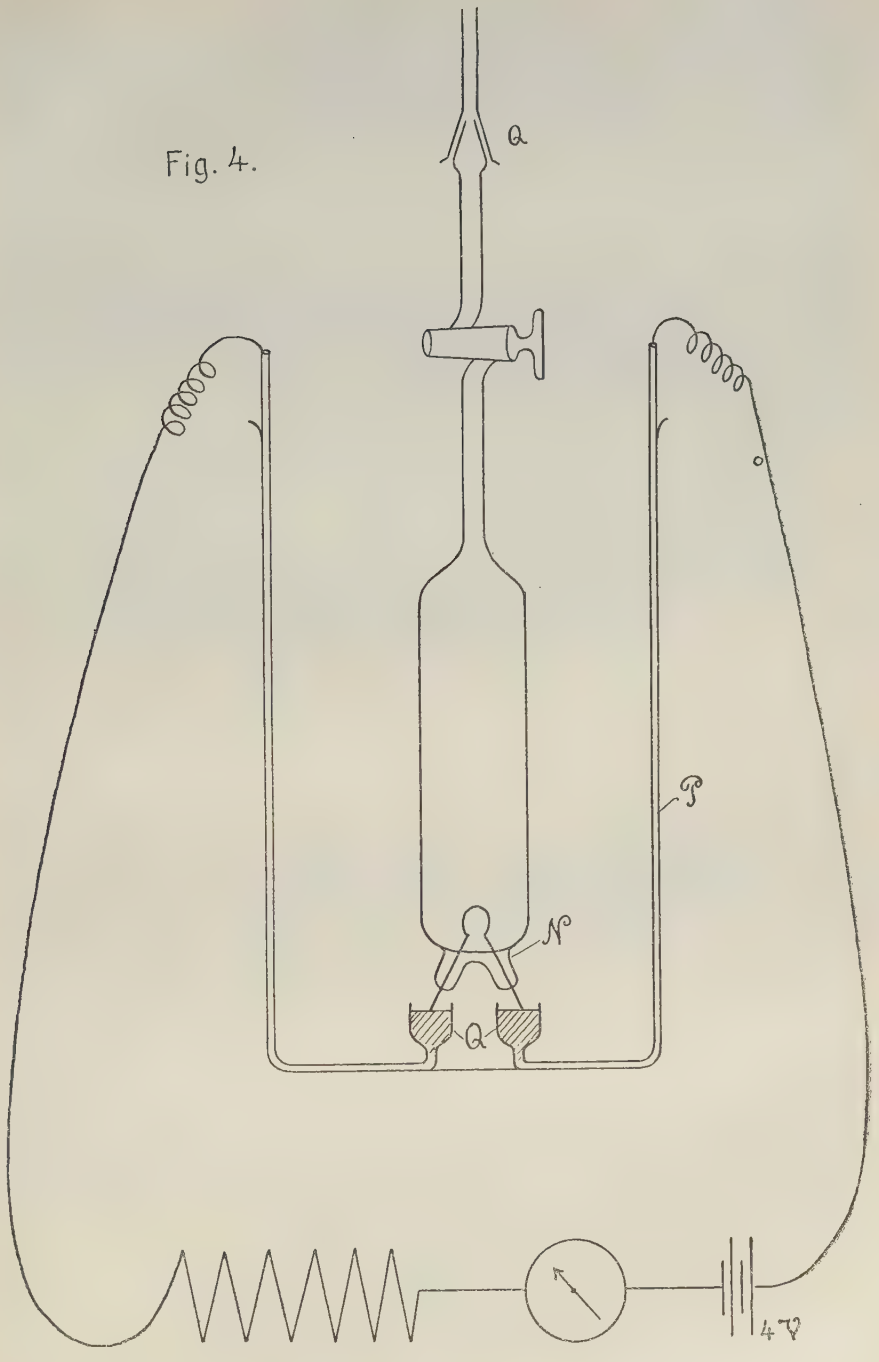
Fig. 3.

Wassermantel umgeben war, durch einen Hahn während der Messung abgeschlossen. Es behielt also ständig den ihm anfangs eigenen Druck, und man konnte am linken Schenkel genau ablesen, ob am Schluß der Messung wieder der Anfangsdruck hergestellt war.

2. Die Pipette und ihre Füllung.

Die die Flüssigkeit enthaltende Pipette M faßte 19,2 cc und war durch einen Hahn Z mit schräger Bohrung verschlossen. Sie wurde durch Auskochen mit luftfreier Flüssigkeit gefüllt. Der hierbei benutzte Apparat ist in Figur 4 dargestellt. In die Pipette M war unten ein elektrischer Siedeerleichterer N eingeschmolzen. Er bestand aus zwei kurzen Platindrähten, die mit Schmelzglas in die Pipette eingeschmolzen waren. Im Innern derselben waren sie durch einen 0,04 mm dicken, ca. 1 cm langen Platindraht verbunden, durch den ein Strom von etwa $^1/_2$ Amp. geschickt wurde. Die Stromzufuhr geschah durch zwei Quecksilberkontakte O, die in dem zugleich als Wasserbad dienenden Becherglas P angebracht waren. Es wurden vier Volt angelegt, und in den Stromkreis wurde ein Regulierwiderstand und ein Amperemeter eingeschaltet. Der oben an der Pipette M angebrachte Schliff, der während der Messung in J (Figur 3) saß, war ein Doppelschliff und paßte auch in den Schliff Q (Figur 4). Durch diesen Schliff wurde die Pipette mit einer Vorlage, einem Windkessel und schließlich der Wasserstrahlpumpe verbunden. Das Auskochen geschah bei Zimmertemperatur, bei den leichter siedenden Flüssigkeiten war die Temperatur des Wasserbades noch etwas tiefer. Die Pipette wurde mit etwa 10—15 cc Flüssigkeit gefüllt und diese in ca. $^1/_2$ Stunde auf 1 bis 2 cc abdestilliert, worauf der Hahn Z geschlossen wurde. Mit Hilfe des elektrischen Siedeerleichterers fand ein stürmisches, aber gleichmäßiges Sieden statt, so daß die Luft vollständig aus der Pipette verdrängt wurde. Ich habe dies mehrfach kontrolliert, indem ich Quecksilber in die Pipette aufsteigen ließ. Es ist anzunehmen, daß auch die Flüssigkeit vollständig luftfrei gemacht wurde. Jedenfalls wird die Spur Luft, die beim Auskochen bei Zimmertemperatur nicht entweichen sollte, dies bei tiefer Temperatur erst recht nicht tun, so daß sie unschädlich ist. Nach dem Sieden und Schließen des Hahnes Z wurde die Pipette sorgfältig getrocknet und gewogen. Da ihr Leergewicht (in evakuiertem Zustande) bekannt war, erhielt man so das Gewicht der Flüssigkeit. Die Pipette wurde sodann in dem Schliff J (Figur 3) befestigt und mit Draht an den Schüttelapparat R angebunden. Der Schüttelapparat bestand aus einem Rade, an dem exzentrisch ein dünner Eisenstab beweglich befestigt war, der seinerseits wieder durch ein Gelenk mit einem in einer Führung gehenden Eisenstab verbunden war. An letzterem war die Pipette befestigt und wurde sehr energisch geschüttelt, indem das Rad mit Schnurübertragung durch einen Elektromotor gedreht wurde.

Fig. 4.



3. Die Substanzen.

Die untersuchten Flüssigkeiten, Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Äthylacetat und Methylacetat waren reinste Kahlbaumsche Präparate (Aceton aus der Bisulfitverbindung) und wurden ohne weitere Reinigung benutzt. Etwaige geringe Verunreinigungen schaden auch nichts, da die Absolutwerte wegen der Unmöglichkeit die absolute Temperatur genau zu messen (s. Abs. 8), doch nur annähernd bestimmt werden konnten. Dagegen sind, worauf es für den vorliegenden Zweck ankommt, die bei verschiedenen Drucken gemachten Messungen streng vergleichbar, da sie an ein und derselben Probe der Flüssigkeit gemacht wurden. Besondere Mühe mußte auf die Herstellung absolut reinen Kohlendioxyds verwandt werden. Da nämlich die absorbierten Gasmengen sehr groß sind, sammeln sich die in ihnen enthaltenen schwer löslichen Verunreinigungen, hauptsächlich Luft, in der Pipette über der Flüssigkeit an und erniedrigen den Partialdruck des Kohlendioxyds. Eine Verunreinigung von 0,1 % ruft so einen Fehler von 1—3 % hervor. Es erwies sich nun als unmöglich, mit einem Kippschen Apparate selbst unter den größten Vorsichtsmaßregeln genügend reines Kohlendioxyd herzustellen. Die wechselnden Mengen der Verunreinigungen betrugen 0,1—0,3 %. Das Kohlendioxyd wurde daher durch Erhitzen von Natriumbikarbonat mit Hilfe des ebenfalls in Figur 3 dargestellten Apparates gewonnen. An das ca. 200 cc fassende mit Natriumbikarbonat gefüllte Rohr S aus Jenaer Glas, welches mit Kupferdrahtnetz und Asbest umwickelt war und durch mehrere Breitbrenner erhitzt werden konnte, war mit Schmelzglas ein Trockenapparat aus gewöhnlichem Glas, bestehend aus zwei gegeneinander geschalteten, in einem Stück geblasenen Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und einem 30 cm langen Phosphorpentoxydrohr angeschmolzen. T ist ein als Sicherheitsventil dienendes Rohr von barometrischer Länge, das in ein Quecksilbergefäß taucht. Das Phosphorpentoxydrohr war seinerseits wieder an den Hahn H_3 angeschmolzen. Da auch alle anderen Verbindungen, wie erwähnt, durch Zusammenschmelzen hergestellt waren, bildete der ganze Apparat, den Gasentwicklungsapparat inbegriffen, eine einzige Glasmasse und war vollständig dicht. Er wurde mehrfach tagelang evakuiert stehengelassen, ohne daß das Vakuum sich um mehr als 0,1 mm geändert hätte. Es mußte hierauf so großer Wert gelegt werden, weil bei den geringen Drucken (50 mm) geringe Spuren von Luft, wie gesagt, schon grobe Fehler verursachen. Das benutzte Kohlendioxyd enthielt unter diesen Umständen keine merkbaren Verunreinigungen (weniger als 0,01 %).

4. Das Kältebad.

Das Kältebad bestand aus einem innen 5 cm weiten, 20 cm langen versilberten Dewargefäß. Die Temperatur von — 78° wurde durch ein Gemisch von Äther und festem Kohlendioxyd erzeugt. Da aber die Lös-

lichkeit bei diesen tiefen Temperaturen einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten hat, etwa 1 % für 0,1 °, so mußten besondere Mittel zur Konstanthaltung der Temperatur angewandt werden. Es erwies sich schließlich als am zweckmäßigsten, durch das Äther-Kohlendioxydgemisch einen Strom gasförmiger trockener Kohlensäure zu leiten. Dadurch wird einmal für kräftige Rührung gesorgt, zweitens die Herstellung der an Kohlendioxyd gesättigten Ätherlösung beschleunigt und drittens Siedeverzug verhindert. Außerdem wurde die Konstanz der Temperatur durch sechs hintereinander geschaltete Thermoelemente aus Kupfer-Konstanten kontrolliert. Die eine Hälfte der Lötstellen befand sich in einem Glasröhrchen, welches an die Pipette M angebunden war (s. Figur 3), der andere Teil befand sich in schmelzendem Eis, und die EMK wurde mit Hilfe eines Keiser und Schmidtschen Millivoltmeters gemessen. Auf diese Weise konnte man die Temperatur auf 0,1 ° genau messen und durch Einwerfen von festem Kohlendioxyd konstant halten. Die Temperatur von — 59 ° wurde ebenfalls durch Einwerfen von festem Kohlendioxyd in Äther erzeugt und nach den Angaben des Thermoelementes konstant gehalten. Der Absolutwert der Temperatur wurde mit Hilfe eines Pentanthermometers bestimmt, das in dem gesättigten Äther-Kohlendioxydgemisch — 78 ° zeigte.

5. Hilfsmessungen und -rechnungen.

a. Dichte des gasförmigen Kohlendioxyds.

Um die in dem Gasvolumen der Absorptionspipette enthaltene Anzahl cc Kohlendioxyd zu berechnen, mußte ich wissen, wie weit bei den benutzten Drucken und Temperaturen noch die Gasgesetze gelten, speziell das Gesetz, daß die Volumina sich wie die absoluten Temperaturen verhalten. Nach van der Waals ist anzunehmen, daß die Abweichungen kleiner als 1 % sein werden. Es wurde jedoch der Sicherheit halber die Frage experimentell entschieden. Es wurde dazu ein mit einem Hahn versehenes Gefäß von 60,8 cc Inhalt an die Spirale angeschmolzen. Das Gefäß wurde in das Bad von — 78 ° gebracht, der ganze Apparat mit der Sprengelpumpe evakuiiert, sodann der Hahn am Gefäß geschlossen und der Apparat mit Kohlendioxyd gefüllt. Nachdem Druck und Temperatur des Gases abgelesen waren, wurde der Hahn geöffnet, so daß das Kohlendioxyd in das evakuierte Gefäß strömte. Es wurde dann durch Heben des Quecksilbergefäßes der Anfangsdruck wieder hergestellt. Auf diese Weise wurde direkt gemessen, welches Volumen v in cc bei der absoluten Bürettentemperatur T den 60,8 bei 195 abs. entsprach. Die Resultate sind:

	T	v
p	195	60,8
100	1,49	1,49
200	1,50	1,51
700	1,50	1,515
mm		

Die Übereinstimmung ist also wie erwartet, und ich konnte für den vorliegenden Zweck die Gasgesetze als gültig annehmen.

b. Dichte der Flüssigkeiten.

Die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten wurden mit Hilfe eines Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers bestimmt. Dasselbe hat oberhalb der Marke eine kleine Kugel, um die bei der Erwärmung von — 78° auf Zimmertemperatur sich ausdehnende Flüssigkeit aufzunehmen. Es wurden für jede Flüssigkeit die spezifischen Gewichte bei — 78° und bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Werte bei — 59° sind extrapoliert; der Fehler betragt höchstens 0,1 %. Die Resultate sind bei den einzelnen Flüssigkeiten angegeben.

c. Dampfdruck der Flüssigkeiten.

Die Dampfdrucke von Äthylalkohol, Methylalkohol, Äthylacetat und Methylacetat sind bis — 20° hinunter bekannt, konnten also ohne weiteres auf — 59° und — 78° extrapoliert werden. Der Dampfdruck des Acetons wurde mit Hilfe des Theorems der übereinstimmenden Zustände aus dem des Methylacetats berechnet. Da im ungünstigsten Falle, beim Aceton bei — 59° und 100 mm Druck, die Berücksichtigung des Dampfdruckes das Resultat nur um 1,3 % ändert, ist eine etwaige Unsicherheit dieser Werte ohne Belang. Die Dampfdrucke sind ebenfalls bei den einzelnen Flüssigkeiten aufgeführt.

Fig. 5.

d. Dichte des gelösten Kohlendioxyds.

Um das Volumen der flüssigen Phase zu erhalten, muß man die Volumenzunahme kennen, welche die Flüssigkeit durch die Auflösung des Kohlendioxyds erfährt. Folgender kleine, in Figur 5 dargestellte Apparat, diente zur Bestimmung dieser Volumenzunahme. Er bestand aus einem 9,7 cc fassenden Gefäß, an das ein in 0,1 cc geteiltes Meßrohr angeschmolzen war. Außerdem führte in das Gefäß ein enges mit einem Hahn versehenes Gaseinleitungsrohr, welches derart eingeschmolzen war, daß sein innerer verjüngter Teil bis fast auf den Boden des Gefäßes reichte und das Ganze einer kleinen Waschflasche ähnelte. Es wurde nun das Gefäß gewogen, mit 6 bis 8 Gramm Flüssigkeit beschickt und wieder gewogen, sodann in das Kältebad gebracht, und durch das Gaseinleitungsrohr sorgfältig getrocknetes Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat eingeleitet, bis das Volumen der Flüssigkeit konstant geworden war. Das Kohlendioxyd wurde vor dem Einleiten in einem kleinen (ca. 2 cc) Waschfläschchen, das sich ebenfalls im Kältebade befand und

mit der untersuchten Flüssigkeit beschickt war, mit dem Dampf derselben gesättigt. Das Meßrohr war oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen. Man erhielt so das Volumen der bei Atmosphärendruck und — 78° gesättigten Flüssigkeit. Das Volumen der kohlensäurefreien Flüssigkeit ergab sich aus ihrem bekannten Gewicht und ihrer Dichte. Die Differenz dieser beiden Volumina ergab die durch die Absorption verursachte Volumzunahme v_{CO_2}. Da das Gewicht der angewandten Flüssigkeit und der Absorptionskoeffizient bekannt waren, konnte das Gewicht g_{CO_2} des absorbierten Kohlendioxyds in g berechnet werden. Diese Gewichtsmenge dividiert durch die Volumzunahme, also $\frac{g_{CO_2}}{v_{CO_2}}$, wird von mir als Dichte d_{bO_2} des gelösten Kohlendioxyds bezeichnet. Es ergab sich für Äthylalkohol und Äthylacetat d_{CO_2} gleich, nämlich zu 1,42. Für Aceton dagegen ergab sich d_{CO_2} zu 1,62. Diese starke Kontraktion läßt vielleicht auf die Bildung einer Verbindung schließen. Die Dichte des festen Kohlendioxyds bei — 78° beträgt nach Behn[1]) 1,53—1,56. Für Methylalkohol und Methylacetat wurde ebenfalls d_{CO_2} zu 1,42 angenommen. Die Dichte der gelösten Kohlensäure beträgt nach Angström[2]) bei 0° für die meisten Flüssigkeiten 1,11. Mit Hilfe dieses Wertes wurden die Dichten für — 59° interpoliert. Sie ergaben sich zu 1,355 resp. 1,52.

6. Der Gang eines Versuches.

Die Durchführung eines Versuches gestaltete sich nun folgendermaßen. Nachdem die mit ausgekochter Flüssigkeit beschickte und gewogene Pipette M in J eingesetzt und an dem Schüttelapparat befestigt worden war, wurde das Glasröhrchen mit den Thermoelementen an M angebunden und das Dewargefäß an seinen Platz gebracht. Darauf wurde der ganze Apparat mehrfach mit sorgfältig getrocknetem Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat ausgespült und schließlich mit der Quecksilberluftpumpe bis auf weniger als 0,1 mm evakuiert. Unterdessen wurde auch das Bad auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Sodann wurde die Sprengelpumpe abgenommen und der Apparat, natürlich immer noch bei geschlossenem Pipettenhahn Z, mit reinem Kohlendioxyd aus dem Bikarbonatrohr gefüllt. Der erste Versuch wurde gewöhnlich bei einem Drucke von 50 mm ausgeführt. Je nach der zu erwartenden Löslichkeit wurde entweder nur die Bürette oder die Bürette und das Gefäß B_1 resp. B_1 und B_2 mit Gas gefüllt. Meistens mußte die Bürette sogar zweimal gefüllt werden. Nachdem Temperatur und Druck genau abgelesen waren, wurde der Pipettenhahn geöffnet, die Flüssigkeit absorbierte Gas und der Druck sank. Darauf wurde Z wieder geschlossen und die Pipette geschüttelt, während man durch Einströmenlassen des Quecksilbers aus dem

[1]) Ann. d. Phys. 3, 377 (1900).

[2]) Angström, Ann. d. Phys. 33, 223 (1887).

Reservoir E in die Bürette den Druck wieder auf den Anfangswert brachte. Dann wurde Z wieder geöffnet usw. und die ganze Operation solange wiederholt, bis auch nach mehrmaligem heftigen Schütteln sich der Druck beim Öffnen des Hahnes Z nicht mehr änderte. Dann wurde kontrolliert, ob tatsächlich wieder der Anfangsdruck hergestellt war, und das durch das Quecksilber verdrängte Gasvolumen abgelesen. Von diesem Volumen muß man das in dem Gasraum der Pipette enthaltene Kohlendioxyd abziehen, um das von der angewandten Menge Flüssigkeit absorbierte Kohlendioxyd zu erhalten. Es wurde dann der Apparat mit Kohlendioxyd von höherem Druck (100 mm) gefüllt und ebenso verfahren. Die Summe des hierbei absorbierten Gasvolumens + dem bei dem ersten Versuch absorbierten auf den höheren Druck umgerechneten Gasvolumen ergibt dann das bei 100 mm absorbierte Volumen Kohlendioxyd, das nach dem Henryschen Gesetz gleich dem beim ersten Versuch absorbierten sein sollte. Es wurden für gewöhnlich bei — 78° fünf solcher Versuche hinter einander bei 50, 100, 200, 400 und 700 resp. 650 mm gemacht. Bei — 59° wurden vier Versuche bei 100, 200, 400 und 700 mm gemacht. Es wurden für jede Flüssigkeit bei jeder der beiden Temperaturen mindestens zwei Versuchsreihen angestellt. Natürlich wurde während der ganzen Messungsreihe, die etwa drei bis vier Stunden dauerte, die Temperatur durch das Millivoltmeter kontrolliert und eventuell durch Einwerfen von festem Kohlendioxyd oder Hinzufügen von Äther reguliert.

7. Die Berechnung der Versuche.

Es handelt sich nun darum, aus den Versuchen den Absorptionskoeffizienten zu berechnen. Man unterscheidet den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten k_B, der angibt, wie viel cc des Gases, reduziert auf 0°, von 1 cc der untersuchten Flüssigkeit bei dem betreffenden Drucke aufgenommen werden, und den von Ostwald definierten Löslichkeitskoeffizienten, der das Verhältnis der Konzentrationen des Gases in der flüssigen und in der gasförmigen Phase angibt. Ich habe, um möglichst ohne Volumkorrektionen auszukommen, zunächst immer die von 1 g Flüssigkeit bei dem betreffenden Druck aufgenommene Anzahl cc des Gases, auf 0° reduziert, berechnet. Diese Zahl, die ich fortan den Absorptionskoeffizienten k′ nennen will, unterscheidet sich von dem Bunsenschen k_B nur durch einen konstanten Faktor, der das spezifische Gewicht d der Flüssigkeit ist. Es ist nämlich nach Definition $k_B = k'.d.$ k′ hat den Vorteil, daß ich zu seiner Berechnung d nicht zu kennen brauche. Außerdem verstehe ich unter dem bei dem Versuche herrschenden Druck immer den Totaldruck, also Druck des Kohlendioxyds + Dampfdruck des Lösungsmittels. Letzterer ist übrigens bei meinen Versuchen meistens zu vernachlässigen, so daß die Unterscheidung zwischen Totaldruck und Partialdruck des Kohlendioxyds im Resultat nur wenig ausmacht. Die Berechnung

von k′ gestaltet sich demnach, wie folgt. Es sei die Menge angewandter Flüssigkeit a g. Bei dem niedrigsten Drucke von p_1 mm seien v_1 cc Kohlendioxyd von der Temperatur $t_1{}^0$ Celsius verbraucht worden. Dieses Volumen CO_2 befindet sich zum Teil gelöst, zum Teil als Gas in der Pipette. Letzteren Anteil kann ich berechnen. Das Volumen der Pipette beträgt 19,2 cc. Davon geht das Volumen ab, welches die Flüssigkeit einnimmt. Letzteres ist $\frac{a}{d}$. Der von Gas erfüllte Teil der Pipette faßt also $\left(19{,}2 - \frac{a}{d}\right)$ cc. Ist $= t_0{}^0$ die Versuchstemperatur des Bades, so ist $v_g = \left(19{,}2 - \frac{a}{d}\right) \frac{1 + \alpha t_1}{1 - \alpha t_0}$ die in dem Gasraum der Pipette enthaltene Anzahl cc Kohlendioxyd, bezogen auf $t_1{}^0$. Also ist $v_1 - v_g$ die in der Flüssigkeit gelöste Anzahl cc und $\frac{v_1 - v_g}{(1 + \alpha t_1)\, a} = k'$, nämlich gleich der von 1 g Flüssigkeit absorbierten Anzahl cc Kohlendioxyd, auf 0^0 reduziert. Beim zweiten Versuch mögen beim Drucke p_2 v_2' cc von der Temperatur $t_2{}^0$ verbraucht worden sein. Dann erhält man die im ganzen absorbierte Anzahl cc Kohlendioxyd gleich v_2, indem man zu v_2' die beim ersten Versuch absorbierten v_1 cc, reduziert auf p_2 und t_2, hinzuaddiert. Es ist also $v_2 = v'_2 + v_1 \frac{p_1}{p_2} \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1}$. Dann kann man ebenso wie beim ersten Versuch weiter rechnen, und auf dieselbe Weise werden die folgenden Versuche berechnet.

Um den Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten k zu berechnen, muß man die Dichte d des Lösungsmittels kennen, sowie die Volumzunahme, die es durch die Auflösung des Kohlendioxyds erfährt. Da diese Volumzunahme nur bei Atmosphärendruck bestimmt wurde (s. Abschn. 5d), so wurde angenommen, daß die Dichte d_{CO_2} des gelösten Kohlendioxyds unabhängig von der aufgenommenen Menge ist, so daß also die Volumzunahme dieser Menge direkt proportional ist. Es berechnet sich dann k aus k′ mit Hilfe von d und d_{CO_2} folgendermaßen. Beim Drucke p absorbiert ein g Flüssigkeit k′ cc Kohlendioxyd von 0^0. Das Gewicht von 1 cc Kohlendioxyd bei 760 mm und 0^0 ist 0,0019766 = cg. Das Gewicht von k′ cc bei 0^0 und dem Drucke p mm beträgt $\frac{k'cp}{760}$ g und ihr Volumen in der Lösung $\frac{k'cp}{760\, d_{CO_2}}$ cc. Das Volumen von 1 g Flüssigkeit ist $\frac{1}{d}$, also ist $\left(\frac{1}{d} + \frac{k'cp}{760\, d_{CO_2}}\right)$ cc, das Volumen Lösung, welches k′ cc von 0^0 und dem Drucke p gelöst enthält. Ein cc Lösung enthält also $\frac{k'}{\frac{1}{d} + \frac{k'cp}{760\, d_{CO_2}}}$ cc Kohlendioxyd unter diesen Bedingungen. 1 cc der Gasphase enthält bei

der Temperatur $-t_0{}^0$ $\frac{1}{1-\alpha t_0}$ cc Kohlendioxyd von 0^0 und dem gleichen Drucke. Ist außerdem noch der Dampfdruck p′ des Lösungsmittels zu berücksichtigen, so enthält ein cc der Gasphase nur $\frac{p-p'}{p} \cdot \frac{1}{1-\alpha t_0}$ cc. k ist nun das Verhältnis der Konzentrationen des Gases in der flüssigen und in der gasförmigen Phase, also

$$k = \frac{k'}{\frac{1}{d} + \frac{k' c p}{760\, d_{CO_2}}} \cdot \frac{p}{p-p'} \cdot 1 - \alpha t_0$$

k wurde immer nur aus den Mittelwerten von k′ berechnet. Als Beispiel folgt hier die Berechnung einer an Äthylacetat gemachten Messungsreihe.

Äthylacetat.

$$-t_0{}^0 = -78^0 \quad d_4^{-78} = 1{,}017$$

$$p'_{-78} < 0{,}1 \text{ mm} \quad d_{CO_2}^{-78} = 1{,}42.$$

Berechnung der k′.

Gewicht der Pipette

mit Flüssigkeit: 34,6488 g

leer: 33,9660 „

a = 0,6828 g.

$$\frac{a}{d} = 0{,}7 \text{ cc} \quad 19{,}2 - 0{,}7 = 18{,}5 \text{ cc}.$$

1. Versuch:

$$p_1 = 50{,}0 \text{ mm} \quad t_1 = 19{,}2^0 \quad v_1 = 210{,}2 \text{ cc}$$

$$v_g = 18{,}5 \frac{1 + \alpha\, 19{,}2}{1 - \alpha\, 78} = 27{,}7$$

$$v_1 - v_g = 182{,}5$$

$$k'_1 = \frac{182{,}5}{(1 + \alpha\, 19{,}2)\ 0{,}683} = \mathbf{249{,}7.}$$

2. Versuch:

$$p_2 = 99{,}2 \text{ mm} \quad t_2 = 19{,}7^0 \quad v'_2 = 109{,}5 \text{ cc}$$

$$v_2 = 109{,}5 + 210{,}2 \frac{50{,}0}{99{,}2} \frac{1 + \alpha \cdot 19{,}7}{1 + \alpha \cdot 19{,}2} = 214{,}2$$

$$v_g = 27{,}8; \quad v_2 - v_g = 186{,}4$$

$$k'_2 = \frac{186{,}4}{(1 + \alpha \cdot 19{,}7)\ 0{,}683} = \mathbf{254{,}5.}$$

3. Versuch:

$$p_3 = 202{,}4 \text{ mm} \quad t_3 = 19{,}9^0 \quad v'_3 = 120{,}5 \text{ cc}$$

$$v_3 = 120{,}5 + 214{,}2 \frac{99{,}2}{202{,}4} \frac{1 + \alpha\, 19{,}9}{1 + \alpha\, 19{,}7} = 225{,}5$$

$$v_g = 27{,}8; \quad v_3 - v_g = 197{,}7$$

$$k'_3 = \frac{197{,}7}{(1 + \alpha\ 19{,}9)\ 0{,}683} = \mathbf{269{,}8.}$$

4. Versuch:

$$p_4 = 404{,}6 \text{ mm } t_4 = 20{,}0^0 \; v'_4 = 142{,}0 \text{ cc}$$

$$v_4 = 225{,}5 \; \frac{404{,}6}{202{,}4} \; \frac{1 + \alpha \, 20{,}0}{1 + \alpha \, 19{,}9} + 142{,}0 = 255{,}0$$

$$v_g = 27{,}8; \; v_4 - v_g = 227{,}2$$

$$k'_4 = \frac{227{,}2}{(1 + \alpha \; 20{,}0) \; 0{,}683} = \mathbf{309{,}9.}$$

5. Versuch:

$$v_5 = 649{,}6 \text{ mm } t_5 = 20{,}1^0 \; v'_5 = 151{,}5 \text{ cc}$$

$$v_4 = 151{,}5 + 255{,}0 \; \frac{404{,}6}{649{,}6} \; \frac{1 + \alpha \, 20{,}1}{1 + \alpha \, 20{,}0} = 309{,}3$$

$$v_g = 27{,}8; \; v_4 - v_g = 281{,}5.$$

$$k'_5 = \frac{281{,}5}{(1 + \alpha \; 20{,}1) \; 0{,}683} = \mathbf{383{,}9.}$$

8. Die Genauigkeit der Messungen.

Für die Versuche kommen folgende möglichen Fehlerquellen in Betracht. Der Fehler bei der Wägung der Flüssigkeit beträgt höchstens 1 mg und verursacht selbst bei den kleinsten benutzten Flüssigkeitsmengen einen Fehler von weniger als 0,2 %. Die Unsicherheit bei der Ablesung des Druckes beträgt 0,1 bis höchstens 0,2 mm, was selbst bei 50 mm erst einen Fehler von 0,4 % ausmacht. Bei höheren Drucken verschwindet dieser Fehler vollständig. Die Volumablesung ist auf mindestens 0,1 cc genau, kommt also als Fehlerquelle gar nicht in Betracht. Dagegen kann ein kleiner Fehler dadurch entstehen, daß das tote Volumen (Spirale, Röhren etc.) während der Messung seine Temperatur ändert. Während der ca. eine halbe Stunde dauernden Messung änderte sich die Zimmertemperatur höchstens um 1°, das tote Volumen beträgt ca. 50 cc, also der Fehler weniger als 0,2 cc, was bei einem absorbierten Volumen von 200 cc 0,1 % ausmacht. Außerdem wurden bei der Umrechnung des bei dem vorhergehenden Versuche absorbierten Volumens auf den Versuchsdruck die Gasgesetze angewandt, was bei 700 mm einen Fehler von weniger als 0,2 % verursacht. Alle diese Fehler, die in den meisten Fällen nur einen kleinen Bruchteil der hier geschätzten Höchstwerte ausmachen, treten an Einfluß gegenüber dem bei der Temperaturmessung gemachten Fehler zurück. Die Temperatur schwankte während einer Messung innerhalb von 0,1°, was infolge des starken Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bei tiefen Temperaturen einen Fehler von etwa 1 % verursacht. Ausnahmsweise, besonders bei höheren Drucken und großen Löslichkeiten (Aceton), bei denen der Temperaturkoeffizient sehr hoch ist, kann der Fehler auf über 2 % steigen. Die Messung der absoluten

Temperatur ist, namentlich bei — 59°, etwas unsicherer — um vielleicht 0,5° — so daß die Absolutwerte der Löslichkeit dadurch ziemlich ungenau werden. Auch sind die Temperaturen für verschiedene Messungsreihen, besonders bei — 59°, mitunter etwas verschieden. Es kommt jedoch für den vorliegenden Zweck nur auf einen Vergleich der bei derselben Messungsreihe erhaltenen Werte an, bei denen wie gesagt die Temperatur innerhalb von 0,1° konstant war. Die Genauigkeit der Messungen beträgt also, was auch aus der Übereinstimmung der verschiedenen Versuchsreihen resp. ihres Ganges hervorgeht, im allgemeinen etwa 1 %, wird jedoch in manchen Fällen etwas kleiner sein. Ein gutes Kriterium für die Genauigkeit der Messungen bietet auch die von mir in vielen Fällen festgestellte Gültigkeit des Henryschen Gesetzes innerhalb 1 %.

9. Die Resultate der Messungen.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Messungen dargestellt. Wie im Vorhergehenden angegeben; sind d und p′ Dichte und Dampfdruck der Flüssigkeit, d_{CO_2} die Dichte des gelösten Kohlendioxyds und p der Versuchsdruck. k′ ist der oben (Abschn. 7) definierte Absorptionskoeffizient, der für sämtliche endgültigen, mit römischen Ziffern numerierten Versuchsreihen wiedergegeben ist, und k der aus den unter M. angegebenen Mittelwerten der k′ berechnete Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient.

Äthylalkohol.

$d_4^{17} = 0{,}7914$ $\quad d_4^{-78} = 0{,}872$ $\quad d_4^{-59} = 0{,}856$

$p'_{-78} < 0{,}1$ mm $\quad p'_{-59} = 0{,}2$ mm

$d_{CO_2}^{-78} = 1{,}42$ $\quad d_{CO_2}^{-59} = 1{,}35.$

— 78°.

p	k′				M.	k	k′	
	I	II	III	IV			V[1])	VI[1])
50	—	—	—	—	—	—	107,0	106,5
100	111,0	112,1	110,0	112,9	111,8	68,4	108,5	—
200	114,0	117,4	—	117,0	115,7	69,5	112,4	110,8
400	122,6	125,1	—	124,7	123,8	71,4	120,4	—
700	—	—	137,0	140,2	138,6	74,7	137,5	133,8

[1]) Die Versuchsreihen V und VI wurden mit absolutem, mit metallischem Calcium getrockneten Alkohol ausgeführt.

— 59°.

p	k′		M.	k
	I	II		
100	41,6	39,7	40,85	27,27
200	42,0	40,0	41,0	27,16
400	43,5	41,2	42,35	27,65
740	45,3	43,0	44,15	28,10

Methylalkohol.

$d_4^{18} = 0{,}7930$ $d_4^{-78} = 0{,}884$ $d_4^{-59} = 0{,}866$
$p'_{-78} = 0{,}1$ mm $p'_{-59} = 0{,}4$ mm
$d_{CO_2}^{-78} = 1{,}42$ $d_{CO_2}^{-59} = 1{,}35$.

— 78°.

p	k′			M.	k
	I	II	III		
50	193,8	194,2	—	194,0	120,5
100	195,1	195,8	194,2	195,0	119,6
200	203,3	202,5	—	202,9	120,1
400	220,1	222,9	—	221,5	122,2
500	—	—	226,4	—	—
700	255,9	264,9	255,5	260,0	126,8

— 59°.

p	I	II	M.	k
100	63,6	62,3	63,0	42,5
200	64,9	63,5	64,2	42,7
400	67,1	65,4	66,3	43,1
700	69,9	68,0	69,0	43,35

Aceton.

$d_4^{18} = 0{,}7935$ $d_4^{-78} = 0{,}900$ $d_4^{-59} = 0{,}879$
$p'_{-78} = 0{,}3$ mm $p'_{-59} = 1{,}3$ mm
$d_{CO_2}^{-78} = 1{,}62$ $d_{CO_2}^{-59} = 1{,}52$.

— 78°.

p	I	II	III	M.	k
50	311,2	313,2	309,0	311	196,6
100	322,8	323,3	320,0	322	198,1
200	348,0	341,3	344,5	344,5	201,5
400	304,4	396,0	400,0	400	208,8
640	—	478	495,3	487	215,7
700	545,5	—	—	—	—

— 59°.

p	I	II	M.	k
100	100,6	95,0	97,8	67,2
200	104,0	98,4	101,2	68,0
400	109,1	104,1	106,6	69,2
700	120,9	116,6	118,8	72,8

Aethylacetat.

$d_4^{17} = 0{,}9033$ $d_4^{-78} = 1{,}017$ $d_4^{-59} = 0{,}994$

$p'_{-78} < 0{,}1$ mm $p'_{-59} = 0{,}3$ mm

$d_{CO_2}^{-78} = 1{,}42$ $d_{CO_2}^{-59} = 1{,}35$.

— 78°.

p	k′		M.	k
	I	II		
50	249,7	250,6	250,2	177,5
100	254,5	256,6	255,6	177,1
200	269,8	273,8	271,8	179,2
400	309,9	311,9	310,9	183,2
650	383,9	389,8	386,9	191 2

— 59°.

p	k′		k[1])
	I	II	
100	83,2	85,3	65,6
200	—	86,3	65,3
300	88,8	91,6	66,7
400	—		
700	97,7	101,5	69,7

[1]) Die Werte von k sind aus II berechnet.

Methylacetat.

$d_4^{16} = 0{,}9367$, $d_4^{-78} = 1{,}056$ $d_4^{-59} = 1{,}032$
$p'_{-78} = 0{,}2$ mm $p'_{-59} = 1{,}2$ mm
$d_{CO_2}^{-78} = 1{,}42$ $d_{CO_2}^{-59} = 1{,}35$.

— 78°.

p	k′ I	k′ II	M.	k
50	303,9	305,9	304,9	224,1
100	316,6	313,3	315,0	224,3
200	340,1	334,7	337,4	223,1
400	391,3	387,3	389,3	225,6
650	501,1	496,1	498,1	231,2

— 59°.

p	k′ I	k′ II	M.	k
100	94,3		94,3	75,8
200	98,7	98,2	98,45	77,1
400	103,5	103,7	103,6	77,6
700	113,0	112,7	112,9	79,0

Die in diesen Tabellen enthaltenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen aussprechen. Das Henrysche Gesetz gilt unvergleichlich viel besser in der Ostwaldschen Formulierung als in der Bunsenschen. Dieses Resultat hat auch Sander (l. c.) bei seinen Untersuchungen erhalten. In dem hier untersuchten Gebiet ergibt sich, daß das Gesetz, daß das Verhältnis der Konzentrationen des Gases in der flüssigen und in der gasförmigen Phase konstant und unabhängig vom Drucke ist, in vielen Fällen innerhalb der Versuchsfehler bis zu Drucken von 200 mm gilt. Aber auch bei höheren Drucken sind die Abweichungen nicht groß und betragen im Höchstfalle etwa 10 %. Die Abweichungen liegen alle in derselben Richtung und zwar so, daß der Löslichkeitskoeffizient mit wachsendem Druck anscheinend linear zunimmt.

III. Zusammenfassender Teil.

Der osmotische Druck konzentrierter Kohlendioxydlösungen.

Nachdem wir nun die Löslichkeit des Kohlendioxyds in ihrer Abhängigkeit vom Drucke kennen, sind wir imstande, seinen osmotischen Druck mit Hilfe folgender durch einen einfachen Kreisprozeß ableitbarer Formel[1]):

$$\frac{d\pi}{dp} = k$$

zu berechnen. Der osmotische Druck π einer beim Drucke p gesättigten Gaslösung ergibt sich hiernach zu:

$$\pi = \int_0^p k\,dp\,,$$

wobei k das Verhältnis der Konzentrationen des Gases in der flüssigen und in der gasförmigen Phase, also der Löslichkeitskoeffizient, als Funktion von p bekannt sein muß. Da sich aus den Messungen schließen läßt, daß k bis zu einem bestimmten Drucke p_0 konstant ist und sodann etwa linear zunimmt, kann ich — um möglichst einfach zu rechnen — in dem bis p_0 reichenden Intervall $k = k_0$ und in folgenden $k = k_0 + a(p - p_0)$ setzen. Dann ergibt sich:

$$\pi = \int_0^{p_0} k_0\,dp + \int_{p_0}^{p} [k_0 + a(p - p_0)]\,dp$$

$$= k_0 p + \frac{a}{2}(p - p_0)^2.$$

Würde nun der osmotische Druck den idealen Gasgesetzen gehorchen, so wäre er einfach gleich kp, da die Konzentration der Lösung k mal so groß ist als die des Gases. Setze ich also $kp = \pi_{th}$, so ist:

$$\pi_{th} = kp = k_0 p + a(p - p_0)p$$

Nun ist:

$$\pi = k_0 p + \frac{a}{2}(p - p_0)^2,$$

also ist:

$$\pi_{th} - \pi = \frac{a}{2}(p^2 - p_0{}^2).$$

Dieser Ausdruck stellt die Abweichungen des osmotischen Druckes von den idealen Gasgesetzen dar. Mit seiner Hilfe sind für die bei — 78° gemachten Versuche die folgenden Tabellen berechnet, in denen die zu p und k gehörigen Werte von π, π_{th}, $\pi_{th} - \pi$ in Atm. und c, die Konzentration der Kohlendioxydlösung in Mol pro Liter, angegeben ist. p_w stellt zum Vergleich den nach van der Waals berechneten Druck dar, den das Kohlen-

---

[1]) Nernst, Theor. Chemie, 5. A., S. 144.

dioxyd als Gas bei dieser Konzentration ausüben würde. Für p_0 wurde bei Aceton 5 cm, für Äthylalkohol und Äthylacetat 10 cm, für Methylalkohol 20 cm und für Methylacetat 25 cm angenommen, woraus sich die Werte von a aus der Formel $a = \frac{k - k_0}{p - p}$ in derselben Reihenfolge zu 0,366 — 0,105 — 0,252 — 0,136 — 0,208 ergeben.

Äthylalkohol.

p	k	c	π_{th}	$\pi_{th} - \pi$	π	pw
100	68,4	0,562	8,99	0	8,99	7,6
200	69,5	1,143	18,3	0,20	18,1	13,8
400	71,4	2,35	37,6	1,04	36,6	18,8
700	74,7	4,30	68,8	3,4	65,4	7

Methylalkohol.

p	k	c	π_{th}	$\pi_{th} - \pi$	π	pw
50	120,5	0,495	7,93	0	7,93	7,05
100	119,6	0,983	15,7	0	15,7	12,1
200	120,1	1,97	31,6	0	31,6	18,1
400	122,2	4,02	64,3	1,16	63,1	10,8
700	126,8	7,30	116,8	3,6	113,2	— 44

Aceton.

p	k	c	π_{th}	$\pi_{th} - \pi$	π	pw
50	196,6	0,803	12,85	0	12,85	10,6
100	198,1	1,625	26,0	0,18	25,8	16,7
200	201,5	3,31	52,9	0,93	52,0	14,3
400	208,8	6,87	109,8	3,9	105,9	— 56
640	217	11,35	181,6	10,1	171,5	—

Äthylacetat.

p	k	c	π_{th}	$\pi_{th} - \pi$	π	pw
50	177,5	0,730	11,68	0	11,68	9,80
100	177,1	1,456	23,30	0	23,30	15,8
200	179,2	2,95	47,2	0,52	46,7	18,2
400	183,2	6,03	96,4	2,50	93,9	— 33
650	191,2	10,2	163,5	6,9	156,6	—

Methylacetat.

p	k	c	π_{th}	$\pi_{th} - \pi$	π	pw
50	224,1	0,918	14,69	0	14,69	11,8
100	224,3	1,840	29,45	0	29,45	17,5
200	223,1	3,66	58,6	0	58,6	11,2
400	225,6	7,42	118,7	1,3	117,4	— 75
650	231,2	12,35	198	4,9	193	—

Aus den Tabellen ersieht man mit größter Deutlichkeit, daß der osmotische Druck selbst bei den höchsten Konzentrationen noch bis auf wenige Prozent den Gasgesetzen gehorcht, während der Druck im Gaszustande sich bei dieser Konzentration bereits auf dem negativen Ast der van der Waalsschen Isotherme befindet. Dieses Resultat ist ein rein empirisches und folgt direkt aus den Messungen mit Hilfe der Thermodynamik. Genau dasselbe Resultat habe ich aber am Schlusse des theoretischen Teils erhalten. Es darf also als wichtigstes Ergebnis dieser Arbeit der theoretisch sowie experimentell bewiesene Satz ausgesprochen werden: Der osmotische Druck eines gelösten Stoffes gehorcht den idealen Gasgesetzen viel besser als der Gasdruck desselben Stoffes bei derselben Konzentration und Temperatur.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit können kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es wurde die aus der van der Waalsschen Theorie folgende Formel für den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen abgeleitet.
2. Es wurde die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Äthylacetat und Methylacetat bei — 78° und — 59°

und bei Drucken von 50 mm bis zu einer Atmosphäre hinauf gemessen.

3. Hierbei ergab sich, daß für konzentrierte Lösungen das Henrysche Gesetz in der Ostwaldschen Form recht gut erfüllt wird, in der Bunsenschen dagegen gar nicht.
4. Es wurde gezeigt, daß in Übereinstimmung mit der im ersten Teil der Arbeit gegebenen Theorie der osmotische Druck der konzentrierten Kohlendioxydlösungen nur geringe Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zeigt und ihnen viel besser gehorcht als der entsprechende Gasdruck gleicher Konzentration.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn

Prof. Dr. Sackur

unternommen, dem ich für sein stetes tätiges Interesse bei der Ausführung der Arbeit und an der Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung zu aufrichtigem und herzlichem Danke verpflichtet bin.

Lebenslauf.

Ich, Otto Stern, bin am 17. Februar 1888 als Sohn des Mühlenbesitzers Oskar Stern zu Sohrau O.-S. geboren. Von Ostern 1894 ab besuchte ich das Johannesgymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte ein Semester in Freiburg i. B., ein Semester in München und zehn Semester in Breslau Chemie, speziell physikalische Chemie. Am 6. März 1908 bestand ich das Verbandsexamen, am 6. März 1912 das Rigorosum. Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren:

Abegg †, Baeyer, v. d. Borne, Graetz, Herz, Hönigswald, Kneser, Kühnemann, Kükenthal, Ladenburg †, Löffler †, Lummer, Oltmanns, Pringsheim, Riesenfeld, Rosanes, Sackur, Schaefer, Weismann, Willgerodt.